

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international



#50/51

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C10G 45/64, B01J 29/70		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 97/09397
			(43) Date de publication internationale: 13 mars 1997 (13.03.97)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/01364		(74) Mandataire: ELMALEH, Alfred; Institut Français du Pétrole, 4, avenue de Bois-Préau, F-92506 Rueil-Malmaison (FR).	
(22) Date de dépôt international: 5 septembre 1996 (05.09.96)			
(30) Données relatives à la priorité: 95/10424 6 septembre 1995 (06.09.95) FR 95/10425 6 septembre 1995 (06.09.95) FR		(81) Etats désignés: JP, KR, NO, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE [FR/FR]; 4, avenue de Bois-Préau, F-92506 Rueil-Malmaison (FR).		Publiée Avec rapport de recherche internationale.	
(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): MARTENS, Johan [BE/BE]; Borheidestraat 25, B-3040 Huldenberg (BE). SOUVERIJNS, Wim [BE/BE]; Withaenweg 23, B-2320 Hoogstraten (BE). PARTON, Rudy [BE/BE]; Amout Rubenslaan 8, B-3020 Winksele (BE). FROMENT, Gilbert [BE/BE]; Ruitersdreef 4, B-9831 Deurle (BE). MARCILLY, Christian [FR/FR]; 91 ter, rue Condorcet, F-78800 Houilles (FR). BENAZZI, Eric [FR/FR]; 67, boulevard de la République, F-78360 Montesson (FR). GEORGE-MARCHAL, Nathalie [FR/FR]; 8, rue Geoffroy-Saint-Hilaire, F-75005 Paris (FR).			
(54) Title: SELECTIVE HYDROISOMERISATION METHOD FOR STRAIGHT AND/OR SLIGHTLY BRANCHED LONG PARAFFINS, USING A MOLECULAR SIEVE CATALYST			
(54) Titre: PROCÉDE D'HYDROISOMERISATION SELECTIVE DE PARAFFINES LONGUES LINEAIRES ET/OU PEU RAMIFIEES AVEC UN CATALYSEUR A BASE DE TAMIS MOLECULAIRE			
(57) Abstract			
<p>The invention pertains to a selective hydroisomerisation method for compounds with one or more n-alkane chains containing 10 carbon atoms or less, wherein said compound to be treated is contacted with a catalyst including at least one hydro-dehydrogenating component and at least one molecular sieve with a one- or two-dimensional porous matrix, the accessible pore openings being defined by 10 hydrogen atoms, and the so-called bridge width between the pores being less than 0.70 nm. The catalyst, under a standard n-heptadecane isomerisation test and for a conversion rate of 95 %, has an isomerised product selectivity of at least 70 %. The sieve is preferably a NU-10, NU-23, NU-87, EU-13 or Theta-1 zeolite.</p>			
(57) Abrégé			
<p>L'invention concerne un procédé d'hydroisomérisation sélective de composés ayant au moins une chaîne n-alcane à plus de 10 atomes de carbone, dans lequel ledit composé à traiter est mis au contact d'un catalyseur comprenant au moins un élément hydro-déshydrogénant et au moins un tamis moléculaire ayant un réseau poreux mono ou bidimensionnel, dont les ouvertures de pores accessibles sont délimitées par 10 atomes d'oxygène, et la distance dite largeur de pont entre lesdits pores étant inférieure à 0,70 nm, et ledit catalyseur soumis au test standard d'isomérisation du n-heptadécane présente, pour une conversion de 95 %, une sélectivité en produits isomérisés d'au moins 70 %. De préférence, le tamis est une zéolithe NU-10, NU-23, NU-87, EU-13, ou Theta-1.</p>			

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brsil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LJ	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LR	Libéria	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lituanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

**PROCEDE D'HYDROISOMERISATION SELECTIVE DE PARAFFINES
LONGUES LINEAIRES ET/OU PEU RAMIFIEES AVEC UN CATALYSEUR A
BASE DE TAMIS MOLECULAIRE**

5 La présente invention concerne un procédé d'hydroisomérisation sélective de paraffines, linéaires et/ou peu ramifiées, longues (plus de 10 atomes de carbone), en particulier pour convertir, avec un bon rendement, des charges possédant des points d'écoulement élevés en au moins une coupe présentant un point d'écoulement bas et un haut indice de viscosité.

10

Art antérieur

Les lubrifiants de haute qualité sont d'une importance primordiale pour le bon fonctionnement des machines modernes, des automobiles, et des camions.

15 Cependant, la quantité de paraffines issues directement du pétrole, non traitées, et possédant les propriétés adéquates pour constituer des bons lubrifiants est très faible par rapport à la demande croissante dans ce secteur.

20 Le traitement des fractions pétrolières lourdes à fortes teneurs en paraffines linéaires ou peu ramifiées est nécessaire afin d'obtenir des huiles de base de bonne qualité et ce avec les meilleurs rendements possibles, par une opération de déparaffinage qui vise à éliminer les paraffines linéaires ou très peu branchées, des charges qui seront ensuite utilisées en tant que huiles de base ou en tant que kérosène ou carburéacteur (jet fuel).

25

En effet, les paraffines de haut poids moléculaire qui sont linéaires ou très faiblement branchées et qui sont présentes dans les huiles ou dans le kérosène ou carburéacteur conduisent à des points d'écoulement hauts et donc à des phénomènes de figeage pour des utilisations à basse température. Afin de
30 diminuer les valeurs des points d'écoulement, ces paraffines linéaires pas ou très peu branchées doivent être entièrement ou partiellement éliminées.

Cette opération de déparaffinage peut s'effectuer par extraction par des solvants tels que le propane ou la méthyl-éthyl cétone, on parle alors de déparaffinage au
35 propane ou à la méthyl éthyl-cétone (MEK). Cependant, ces techniques sont coûteuses, longues et pas toujours aisées à mettre en oeuvre.

Le déparaffinage catalytique ainsi dénommé par opposition au déparaffinage par solvant est plus économique et permet d'obtenir des produits possédant les propriétés physico-chimiques désirées. Ceci est obtenu par un craquage sélectif des chaînes paraffiniques linéaires les plus longues qui conduit à la formation
5 de composés de poids moléculaire plus faible dont une partie peut être éliminée par distillation.

Compte tenu de leur sélectivité de forme les zéolithes sont parmi les catalyseurs de déparaffinage les plus utilisés. L'idée qui prévaut à leur utilisation est qu'il
10 existe des structures zéolithiques dont les ouvertures de pores sont telles qu'elles permettent l'entrée dans leur microporosité des paraffines linéaires longues ou très peu branchées mais en excluent les paraffines ramifiées, les naphthènes et les aromatiques. Ce phénomène conduit ainsi à un craquage sélectif des paraffines linéaires ou très peu branchées.

15 Des catalyseurs à base de zéolithes ayant des tailles de pores intermédiaires telles que les ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35 et ZSM-38 ont été décrits pour leur utilisation dans les procédés de déparaffinage catalytique par craquage.

20 Les procédés utilisant ces zéolithes permettent le déparaffinage par craquage de charges contenant des quantités de paraffines linéaires ou très peu branchées inférieures à 50% poids. Cependant, pour des charges contenant des quantités supérieures de ces composés il est apparu que leur craquage conduit
25 à la formation de quantités importantes de produits de poids moléculaires plus faibles, tels que du butane, propane, éthane et méthane, ce qui réduit considérablement le rendement en produits recherchés.

Pour pallier à ces inconvénients, la demanderesse a porté ses efforts de
30 recherche sur la mise au point de catalyseurs (de préférence non ZSM) permettant une isomérisation de ces composés.

De nombreux brevets existent dans ce domaine par exemple, le brevet WO 92/01657 décrit et revendique un procédé de déparaffinage de charges avec
35 réaction d'isomérisation en présence d'un métal du groupe VIII, d'une pression d'hydrogène comprise entre 100 KPa et 21000 KPa et d'un catalyseur dont

l'ouverture de pores est comprise entre 0,48 nm et 0,71 nm et dont la taille des cristallites est inférieure à 0,5 μm . Ce catalyseur conduit à des performances améliorées en termes de rendement par rapport aux catalyseurs de l'art antérieur.

5

Objet de l'invention

L'invention a pour objet un procédé d'hydroisomérisation sélective de composés ayant au moins une chaîne n-alcane à plus de 10 atomes de carbone, dans lequel ledit composé à traiter est mis au contact d'un catalyseur comprenant au moins un élément hydro-déshydrogénant et au moins un tamis moléculaire ayant un réseau poreux mono ou bidimensionnel, dont les ouvertures de pores accessibles sont délimitées par 10 atomes d'oxygène, et la distance dite largeur de pont entre lesdits pores étant inférieure à 0,70 nm, et ledit catalyseur soumis au test standard d'isomérisation du n-heptadécane présente, pour une conversion de 95%, une sélectivité en produits isomérisés d'au moins 70%.

Avantageusement ce procédé permet de convertir une charge possédant un haut point d'écoulement en un mélange possédant un point d'écoulement plus bas et un haut indice de viscosité.

La charge comprend, entre autre, des paraffines linéaires et/ou peu ramifiées comportant au moins 10 atomes de carbone, de préférence de 15 à 50 atomes de carbone et avantageusement de 15 à 40 atomes de carbone.

25

Le procédé comprend l'utilisation d'un catalyseur comportant au moins un tamis moléculaire possédant au moins un type de pores dont l'ouverture est délimitée par 10 atomes d'oxygène et qui sont les pores accessibles de l'extérieur les plus grands présents dans la structure. Le réseau poreux de la zéolithe est mono ou bidimensionnel, et de préférence monodimensionnel.

30

La largeur de pont entre deux ouvertures de pores (à 10 atomes d'oxygène), telle que définie précédemment, est inférieure à 0,70 nm ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{ m}$) de préférence comprise entre 0,50 nm et 0,68 nm, de manière encore plus préférée entre 0,52 nm et 0,65 nm. De préférence, les tailles de cristallites sont inférieures à 2 μm ($1\mu\text{m} = 10^{-6}\text{ m}$), avantageusement inférieure à 1 μm et de préférence à 0,4 μm .

35

Le catalyseur est en outre caractérisé en ce que pour une conversion de l'ordre de 95 % en poids de n-heptadécane (n-C17) il conduit à une sélectivité en produits isomérisés supérieure ou égale à 70% et de préférence d'au moins 80%, dans les conditions d'un test standard d'isomérisation du n-C17 (TSI) qui seront définies ci-après. Les produits isomérisés contiennent généralement entre environ 65 et 80% pds de produits monobranchés et entre environ 20 et 35 % pds de produits multibranchés, essentiellement des dibranchés. On entend par produits monobranchés des paraffines linéaires comportant un seul groupe méthyl, et par produits bibranchés des paraffines linéaires comportant 2 groupes méthyles qui ne sont pas portés sur le même atome de carbone. Par extension on définit ainsi les multibranchés. L'hydroisomérisation est ainsi sélective.

D'autre part le catalyseur comporte au moins une fonction hydro-déshydrogénante, par exemple un métal du groupe VIII et/ou un métal du groupe VI B, et/ou le rhénium et/ou le niobium, et la réaction est réalisée dans les conditions décrites ci-après.

La demanderesse a en effet découvert de façon surprenante que l'un des facteurs déterminant pour l'obtention de fortes sélectivités en produits isomérisés est l'utilisation de tamis moléculaires caractérisé en ce que

- l'ouverture des pores les plus grands est délimitée par 10 atomes d'oxygène,
- la largeur de pont doit être inférieure à 0,70 nm, de préférence comprise entre 0,50 nm et 0,68 nm, de manière préférée entre 0,52 nm et 0,65 nm.

Ce dernier point en particulier est en contradiction avec ce qui est revendiqué dans les brevets précédemment cités dans l'art antérieur tel que WO 92/01657 qui donne comme moyen essentiel une gamme de taille de pores pour l'obtention de bons rendements en produits isomérisés.

La mesure de largeur de pont est réalisée en utilisant un outil de graphisme et de modélisation moléculaire tel que Hyperchem ou Biosym, qui permettent de construire la surface des tamis moléculaires en question et, en tenant compte des rayons ioniques des éléments présents dans la charpente du tamis, de mesurer la largeur de pont.

L'utilisation de tels tamis moléculaires selon l'invention dans les conditions décrites ci-dessus permet, notamment, la production de produits à faible point d'écoulement et haut indice de viscosité avec de bons rendements.

Description détaillée de l'invention

Les tamis moléculaires selon l'invention qui peuvent être utilisés pour les réactions d'isomérisation des hydrocarbures paraffiniques linéaires ou peu branchés sont des zéolithes, aluminosilicates cristallisés tels que Theta-1, NU-10, NU-23, EU-13, dont le rapport Si/Al est celui qui convient le mieux pour l'application désirée. Parmi les zéolithes selon l'invention figurent aussi la zéolithe NU-87 qui possède certes des pores délimités par 10 et 12 atomes d'oxygène mais dont l'accessibilité à ces derniers se fait par les ouvertures de pores à 10 atomes d'oxygène. Les dérivés des zéolithes précédemment décrites comportant au moins un hétéroatome dans le réseau zéolithique et tel que B, Fe, Ga, Zn, sont aussi compris dans les termes de l'invention.

La zéolithe NU-10 employée dans le procédé selon l'invention ainsi que son mode de synthèse sont décrits dans le brevet EP-A-77624. Cette zéolithe NU-10 est caractérisée par un tableau de diffraction des rayons X qui est le suivant :

Tableau de diffraction des rayons X de la zéolithe NU-10

d(Å)	I/I ₀
10,95 ± 0,25	m à F
8,80 ± 0,14	f à m
6,99 ± 0,14	f à m
5,41 ± 0,10	f
4,57 ± 0,09	f
4,38 ± 0,08	TF
3,69 ± 0,07	TF
3,63 ± 0,07	TF
3,48 ± 0,06	m à F
3,36 ± 0,06	f
3,31 ± 0,05	f
2,78 ± 0,05	f
2,53 ± 0,04	m
2,44 ± 0,04	f
2,37 ± 0,03	f
1,88 ± 0,02	f

f = faible (l/l_o compris entre 0 et 20, m=moyen (l/l_o compris entre 20 et 40), F=Fort (l/l_o compris entre 40 et 60), TF=Très Fort (l/l_o compris entre 60 et 100).

La zéolite Nu-10 présente un rapport atomique Si/Al compris entre 8 et 1000.

- 5 On a pu observer que, les catalyseurs selon l'invention sont caractérisés par un test catalytique dit test standard d'isomérisation (TSI) du n-heptadécane pur qui est réalisé sous une pression partielle de 150 kPa d'hydrogène et une pression partielle de n-C17 de 0,5 kPa soit une pression totale de 150,5 kPa en lit fixe et avec un débit de n-C17 constant de 15,4 ml/h et une masse de catalyseur de 0,5
- 10 g. La réaction est réalisée en flux descendant. Le taux de conversion est réglé par la température à laquelle se déroule la réaction. Le catalyseur soumis au dit test est constitué de zéolithe pure pastillée et de 0,5% poids de platine.

- 15 Le tamis contient généralement au moins un élément hydro-déshydrogénant, par exemple au moins un métal du groupe VIII, de préférence au moins métal choisi dans le groupe formé par le Pt ou le Pd, qui est introduit dans le tamis moléculaire par exemple par imprégnation à sec, par échange ionique ou toute autre méthode connue de l'homme du métier.

- 20 La teneur en métal (métaux) hydro-déshydrogénant(s) ainsi introduit, exprimée en % poids par rapport à la masse de tamis moléculaire engagée, est généralement inférieure à 5% (0,01-5%), de préférence inférieure à 1% (0,01-1%) et généralement de l'ordre de 0,5% poids. Dans ces conditions un tamis moléculaire selon l'invention doit conduire, pour un taux de conversion du n-C17
- 25 de l'ordre de 95% poids (le taux de conversion est réglé par la température), à une sélectivité en produits isomérisés supérieure ou égale à 70% poids et de préférence d'au moins 80% poids.

- 30 La sélectivité en isomérisation du test standard d'isomérisation du n-C17 (TSI_{n-C17}) est définie comme suit :

Sélectivité isomérisation (%) =

- 35
$$\frac{\text{masse de produits isomérisés C}_{17} \text{ (monobranchés + multibranchés) dans la recette}}{\text{masse de produits isomérisés en C}_{17} \text{ dans la recette} + \text{masse de produits C}_{17} \text{ dans la recette}} \times 100$$

à une conversion du n-C17 de l'ordre de 95%.

Les produits en C_{17^-} sont les composés qui possèdent moins de 17 atomes de carbone, quelque soit leur degré de ramification.

- 5 Dans le cas du traitement d'une charge réelle, le tamis moléculaire selon l'invention est préalablement mis en forme. Selon une première variante, le tamis moléculaire peut être soumis au dépôt d'au moins un métal du groupe VIII de préférence choisi dans le groupe formé par le platine et le palladium, et mis en forme par toute technique connue de l'homme du métier. Il peut en particulier
- 10 être mélangé à une matrice, généralement amorphe, par exemple à une poudre humide de gel d'alumine. Le mélange est ensuite mis en forme, par exemple par extrusion au travers d'une filière. La teneur en tamis moléculaire du mélange ainsi obtenu est généralement comprise entre 0,5 et 99,9% et avantageusement comprise entre 10 et 90% en poids par rapport au mélange (tamis moléculaire +
- 15 matrice), et de préférence entre 20-70%.

Dans la suite du texte on désignera par le terme support le mélange tamis moléculaire + matrice.

- 20 La mise en forme peut être réalisée avec d'autres matrices que l'alumine, telles que par exemple la magnésie, les silice-alumines amorphes, les argiles naturelles (kaolin, bentonite, sepiolite, attapulgite) et par d'autres techniques que l'extrusion, telles que le pastillage ou la dragéification.
- 25 La métal hydrogénant du groupe VIII, de préférence Pt et /ou Pd, peut également être déposé sur le support par tout procédé connu de l'homme de l'art et permettant le dépôt du métal sur le tamis moléculaire. On peut utiliser la technique d'échange cationique avec compétition où le compétiteur est de préférence le nitrate d'ammonium, le rapport de compétition étant au moins égal
- 30 à environ 20 et avantageusement d'environ 30 à 200. Dans le cas du platine ou du palladium, on utilise habituellement un complexe tétramine du platine ou un complexe tétramine du palladium : ces derniers se déposeront alors pratiquement en totalité sur le tamis moléculaire. Cette technique d'échange cationique peut également être utilisée pour déposer directement le métal sur la
- 35 poudre de tamis moléculaire, avant son mélange éventuel avec une matrice.

Le dépôt du métal (ou des métaux) du groupe VIII est suivi en général d'une calcination sous air ou oxygène, usuellement entre 300 et 600°C durant 0,5 à 10 heures, de préférence entre 350°C et 550°C durant 1 à 4 heures. On peut
5 procéder ensuite à une réduction sous hydrogène, généralement à une température comprise entre 300 et 600°C pendant 1 à 10 heures ; de préférence on opérera entre 350° et 550°C pendant 2 à 5 heures.

On peut également déposer le platine et/ou le palladium non plus directement sur le tamis moléculaire, mais sur le liant aluminique, avant ou après l'étape de
10 mise en forme, en mettant en oeuvre un échange anionique avec de l'acide hexachloroplatinique, de l'acide hexachloropalladique et/ou du chlorure de palladium en présence d'un agent compétiteur, par exemple l'acide chlorhydrique. En général après le dépôt de platine et/ou de palladium, le catalyseur est comme précédemment soumis à une calcination puis réduit sous
15 hydrogène comme indiqué ci-dessus.

Les charges qui peuvent être traitées selon le procédé selon l'invention sont avantageusement des fractions possédant des points d'écoulement relativement
hauts dont on désire diminuer la valeur.

20

Le procédé selon l'invention peut être utilisé pour traiter des charges variées allant de fractions relativement légères telles que les kérosènes et carburéacteurs jusqu'à des charges possédant des points d'ébullition plus élevés telles que les distillats moyens, les résidus sous vide, les gazoles, les
25 distillats moyens issus du FCC (LCO et HCO) et les résidus d'hydrocraquage.

La charge à traiter est dans la majeure partie des cas une coupe C10+ de point d'ébullition initial supérieur à environ 175°C, ou une coupe C20+ à point d'ébullition initial supérieur à 315°C, et de préférence une coupe lourde à point
30 d'ébullition initial d'au moins 380°C. Le procédé selon l'invention est particulièrement adapté pour traiter des distillats paraffiniques tels que les distillats moyens qui englobent les gazoles, les kérosènes, les carburéacteurs et toutes autres fractions dont le point d'écoulement et la viscosité doivent être adaptés pour rentrer dans le cadre des spécifications

35

Les charges qui peuvent être traitées selon le procédé de l'invention peuvent

contenir des paraffines, des oléfines, des naphtènes, des aromatiques et aussi des hétérocycles et avec une proportion importante de n-paraffines de haut poids moléculaire et de paraffines très peu branchées également de haut poids moléculaire.

5

La réaction peut être conduite de façon à ce que le taux des réactions de craquage reste suffisamment faible pour rendre le procédé économiquement viable. Le taux des réactions de craquage est généralement inférieur à 20% pds.

10 Des charges typiques qui peuvent être traitées avantageusement selon l'invention possèdent en général un point d'écoulement au dessus de 0°C et plus couramment au-dessus de 15°C. Les produits résultant du traitement selon le procédé ont des points d'écoulement inférieurs à 0°C et de préférence inférieurs à environ -10°C.

15

Ces charges possèdent des teneurs en n-paraffines, (n-alcanes) à plus de 10 atomes de carbone, de haut poids moléculaire et de paraffines, à plus de 10 atomes de carbone, très peu branchées également de haut poids moléculaire, supérieures à 30% et jusqu'à environ 90%, voire dans certains cas supérieures à 90% poids. Le procédé est particulièrement intéressant lorsque cette proportion est d'au moins 60% poids.

20

On peut citer comme exemples d'autres charges traitables selon l'invention et à titre non limitatifs, les bases pour huiles lubrifiantes, les paraffines de synthèse issues du procédé Fischer-Tropsch, les polyalphaoléfines à haut point d'écoulement, les huiles de synthèse etc... Le procédé peut également s'appliquer à d'autres composés contenant une chaîne n-alcane tels que définis précédemment, par exemple des composés n-alkylcycloalcanes, ou comportant au moins un groupe aromatique.

25

30

Les conditions opératoires dans lesquelles s'opère l'hydroisomérisation selon le procédé de l'invention sont les suivantes:

- la température de réaction est comprise entre 170 et 500°C et de préférence entre 180 et 450°C, avantageusement 180-400°C.

35

- la pression est comprise entre 1 et 250 bar et de préférence entre 10 et 200

bar,

- la vitesse volumique horaire (vvh exprimée en volume de charge injectée par unité de volume de catalyseur et par heure) est comprise entre environ 0,05 et environ 100 et de préférence entre environ 0.1 et environ 30 h⁻¹.

5

Le contact entre la charge et le catalyseur est réalisé en présence d'hydrogène. Le taux d'hydrogène utilisé et exprimé en litre d'hydrogène par litre de charge est compris entre 50 et environ 2000 litres d'hydrogène par litre de charge et de préférence entre 100 et 1500 litres d'hydrogène par litre de charge.

10

La charge à traiter possède de préférence une teneur en composés azotés inférieure à environ 200 ppm poids et de préférence inférieure à 100 ppm poids. La teneur en soufre est inférieure à 1000 ppm poids, de préférence inférieure à 500 ppm et de manière encore plus préférée inférieure à 200 ppm poids. La teneur en métaux de la charge, tels que Ni ou V, est extrêmement réduite, c'est à dire inférieure à 50 ppm poids, de manière préférée inférieure à 10 ppm poids et de manière encore plus préférée inférieure à 2 ppm poids.

15

Les composés obtenus par ledit procédé selon l'invention sont essentiellement monobranchés, dibranchés et multibranchés avec des groupes méthyles. Par exemple, dans le cas d'une charge constituée de n-heptadécane pur (n-C₁₇), on a obtenu de façon sélective des composés méthylhexadécane, majoritairement le 2-méthylhexadécane, ainsi que les composés dibranchés 2,7-; 2,8-; 2,9; 2,10- et 2,11- diméthylpentadécane. L'ensemble des produits isomérisés représente plus de 70% poids des produits obtenus à une conversion de 95% poids. On observe que les atomes de carbone isomérisés sont séparés d'une distance au moins égale à la largeur de pont.

20

25

Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée. Ils sont donnés pour une charge constituée de n-heptadécane (test standard d'isomérisation, TSI) ou un résidu d'hydrocraquage.

30

Exemple 1: Catalyseur C1 conforme à l'invention

La matière première utilisée est une zéolithe NU-10 sous forme H, qui possède un rapport Si/Al global d'environ 30, une ouverture de pores délimitée par 10

35

atomes d'oxygène et une largeur de pont, c'est à dire une distance entre deux ouvertures de pores de 0,55 nm. Les cristallites de la zéolithe NU-10 se présentent sous forme d'aiguilles dont la longueur est inférieure à 1 µm et la section est comprise entre 0,1 et 0,4 µm.

5

La zéolithe NU-10 est ensuite imprégnée à sec avec une solution de $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ de manière à obtenir après une étape de calcination et de réduction à 450°C une teneur en Pt de 0,5% poids de platine sur la zéolithe.

- 10 Puis, 0,5 g de cette zéolithe chargée en platine, pastillés (fraction granulométrique 200 à 300 µm), sont introduits dans un réacteur à lit fixe.

Le test standard d'isomérisation (TSI) du n-heptadécane est alors réalisé sous une pression partielle de 150 kPa d'hydrogène et une pression partielle de n-C17 de 0,5 kPa soit une pression totale de 150,5 kPa en lit fixe et avec un débit de n-C17 constant de 15,4 ml/h et une masse de catalyseur de 0,5 g en flux descendant. Le taux de conversion est donc réglé par la température à laquelle se déroule la réaction.

- 20 La température nécessaire dans cet exemple pour atteindre 95% poids de conversion du n-C17 est de 190°C. A cette température la sélectivité en produits isomérisés est de 93% poids. Cette dernière est définie comme suit :

Sélectivité isomérisation (%) =

25

$$\frac{\text{masse de produits isomérisés C}_{17} \text{ (monobranchés + multibranchés) dans la recette}}{\text{masse de produits isomérisés en C}_{17} \text{ dans la recette + masse de produits C}_{17} \text{ dans la recette}} \times 100$$

- 30 La sélectivité en monobranchés est de 67,4% et multibranchés 25,6%.

Exemple 2: Catalyseur C2 non conforme à l'invention

La matière première utilisée est une zéolithe USY sous forme H, qui possède un rapport Si/Al global d'environ 5, une ouverture de pores délimitée par 12 atomes d'oxygène et une largeur de pont, c'est à dire une distance entre deux ouvertures de pores, supérieure à 0,7 nm.

35

La zéolithe USY-H est ensuite imprégnée à sec avec une solution de

[Pt(NH₃)₄]Cl₂ de manière à obtenir, après les étapes de calcination et de réduction à 450°C, une teneur en Pt de 0,5% poids de platine sur la zéolithe.

5 Puis, 0,5 g de cette zéolithe chargée en platine, pastillés (fraction granulométrique 200 à 300 µm), sont introduits dans un réacteur à lit fixe.

10 Le test standard d'isomérisation (TSI) du n-heptadécane est alors réalisé sous une pression partielle de 150 kPa d'hydrogène et une pression partielle de n-C17 de 0,5 KPa soit une pression totale de 150,5 kPa en lit fixe et avec un débit de n-C17 constant de 15,4 ml/h et une masse de catalyseur de 0,5 g en flux descendant. Le taux de conversion est donc réglé par la température à laquelle se déroule la réaction.

15 La température nécessaire dans cet exemple pour atteindre 95% de conversion du n-C17 est de 220°C. A cette température la sélectivité en produits isomérisés n'est, dans ce cas, que de 16 %. Cette dernière est définie comme dans l'exemple 1.

20 Ce test standard d'isomérisation est donc un moyen permettant de sélectionner les catalyseurs.

Exemple 3 : conforme à l'invention

25 La zéolithe utilisée dans cet exemple est la même zéolithe NU-10 que celle utilisée dans l'exemple 1.

30 La zéolithe est malaxée avec de l'alumine de type SB3 fournie par la société Condéa. La pâte malaxée est ensuite extrudée à travers une filière de diamètre 1,2 mm. Les extrudés sont ensuite calcinés à 500°C durant 2 heures sous air puis imprégnés à sec par une solution de chlorure de platine tétramine [Pt(NH₃)₄]Cl₂, et enfin calcinés sous air à 550°C. La teneur en platine du catalyseur final C3 ainsi obtenu est de 0,7% poids et la teneur en zéolithe exprimée par rapport à l'ensemble de la masse du catalyseur est de 60% poids.

35 Evaluation du catalyseur C3 en hydroisomérisation d'un résidu d'hydrocraquage issu d'un distillat sous vide.

Les caractéristiques de cette charge sont les suivantes :

Teneur en soufre (ppm poids)	12
Teneur en azote (ppm poids)	2
Point d'écoulement (°C)	+30
Point initial	104
5%	325
10%	385
50%	452
90%	520
95%	536
Point final	573

5 Le catalyseur dont la préparation est décrite est ensuite utilisé pour préparer une huile de base par hydroisomérisation de la charge décrite ci-dessus.

10 Le catalyseur est préalablement réduit sous hydrogène à 450°C avant le test catalytique in situ dans le réacteur. Cette réduction s'effectue par paliers. Elle consiste en un palier à 150°C de 2 heures, puis une montée en température jusqu'à 450°C à la vitesse de 1°C/min, puis un palier de 2 heures à 450°C. Durant ce protocole de réduction, le débit d'hydrogène est de 1000 litres de H₂ par litre de catalyseur.

15 La réaction a lieu à 300°C, sous une pression totale de 12 MPa, une vitesse volumique horaire 0,9h⁻¹ et un débit d'hydrogène de 1000l H₂ par litre de charge. Dans ces conditions opératoires la conversion nette en 400- est de 65% et le rendement en huile de base est de 86%.

20 Les caractéristiques de l'huile après hydroisomérisation sont reportées dans le tableau ci-après.

Indice de viscosité VI	136
Point d'écoulement	-18
Rendement Huile/charge (% poids)	86

Cet exemple montre tout l'intérêt qu'il y a à utiliser un catalyseur selon l'invention, qui permet d'abaisser le point d'écoulement de la charge initiale, dans ce cas un résidu d'hydrocraquage, tout en conservant un haut indice de viscosité (VI).

5

La présente invention a été illustrée dans le but d'obtenir une huile, mais d'autres objectifs peuvent être atteints. Généralement, l'invention sera employée pour obtenir des branchements multiples et localisés.

REVENDICATIONS

1. Procédé d'hydroisomérisation sélective de composés ayant au moins une chaîne n-alcane à plus de 10 atomes de carbone, dans lequel ledit composé à traiter est mis au contact d'un catalyseur comprenant au moins un élément hydro-déshydrogénant et au moins un tamis moléculaire ayant un réseau poreux mono ou bidimensionnel, dont les ouvertures de pores accessibles sont délimitées par 10 atomes d'oxygène, et la distance dite largeur de pont entre lesdits pores étant inférieure à 0,70 nm, et ledit catalyseur soumis au test standard d'isomérisation du n-heptadécane présente, pour une conversion de 95%, une sélectivité en produits isomérisés d'au moins 70%.
5
2. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel la distance de pont est comprise entre 0,50 et 0,68 nm.
10
3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la distance de pont est comprise entre 0,52 et 0,65 nm.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le tamis moléculaire présente une taille de cristallite inférieure à 2 μm .
20
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le tamis moléculaire présente une taille de cristallite inférieure à 1 μm .
25
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le tamis moléculaire présente une taille de cristallite inférieure à 0,4 μm .
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le tamis moléculaire est NU-10.
30
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel le tamis moléculaire est NU-23.
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel le tamis moléculaire est NU-87.
35

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel le tamis moléculaire est Théta-1.
- 5 11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel le tamis moléculaire est EU-13.
12. Procédé selon l'une des revendications 7 à 11, dans lequel le tamis moléculaire contient des atomes de bore, fer, gallium et/ou zinc.
- 10 13. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'élément hydro-déshydrogénant est choisi dans le groupe formé par les métaux du groupe VIII, les métaux du groupe VI B, le rhénium et le niobium.
- 15 14. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur contient une matrice, et 0,5-99,9% pds de tamis moléculaire (par rapport au mélange matrice et tamis) et moins de 5% pds de métal (métaux) hydro-déshydrogénant(s) (par rapport au tamis).
- 20 15. Procédé selon la revendication 14, dans lequel le catalyseur contient 10-90% pds de tamis (par rapport au mélange matrice et tamis).
16. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la pression est comprise entre 1 et 250 bars, la température entre 170 et 500°C, la vitesse volumique horaire entre 0,05 et 100 h⁻¹, et le taux d'hydrogène entre 50 et 2000 l d'hydrogène/l de charge.
- 25 17. Procédé selon la revendication 16, dans lequel la température est comprise entre 180-450°C.
- 30 18. Procédé selon l'une des revendications 16 ou 17, dans lequel la pression est comprise entre 10-200 bars.
- 35 19. Procédé selon l'une des revendications 16 à 18, dans lequel le taux d'hydrogène est entre 100-1500 l d'hydrogène /l de charge.

20. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le composé à traiter est choisi dans le groupe formé par les n-alcanes, les n-alkylcycloalcanes et les composés comportant au moins un groupe aromatique.
- 5 21. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le composé à traiter est présent dans une charge à point d'ébullition initial supérieur à 175°C.
- 10 22. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le composé à traiter est présent dans une charge à point d'ébullition initial d'au moins 380°C.
- 15 23. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le composé à traiter comprend une chaîne n-alcane ayant de 15 à 50 atomes de carbone.
- 20 24. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le composé à traiter comprend une chaîne n-alcane ayant de 15 à 40 atomes de carbone.
- 25 25. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le composé à traiter est présent dans une charge hydrocarbonée choisie dans le groupe formé par les distillats moyens, les résidus sous vide, les résidus d'hydrocraquage, les paraffines issues du procédé Fischer-Tropsch, les huiles de synthèse, les coupes gasoils, les distillats moyens issues du FCC, les bases pour huiles, les polyalphaoléfinés.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 96/01364

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C10G45/64 B01J29/70

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C10G B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 103 981 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES ICI) 28 March 1984 see claims 1,9 see page 3, line 24 - line 28 ---	1,8,20
A	WO,A,92 01657 (CHEVRON RESEARCH AND TECHNOLOGY COMPANY) 6 February 1992 see claims 1-8 see page 9, line 21 - page 11, line 20 see page 15, line 3 - page 16, line 3 ---	1,4-6, 13,16-25
A	EP,A,0 065 400 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES ICI) 24 November 1982 see claims 1,10,11 see page 12, line 17 - line 36 ---	1,7,13, 20
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 December 1996

Date of mailing of the international search report

12.12.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

De Herdt, O

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 96/01364

C/(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,4 814 543 (MOBIL OIL CORP.) 21 March 1989 see claims 1-3 ---	1,13,21
A	EP,A,0 187 497 (MOBIL OIL CORP.) 16 July 1986 see claims 1-3 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 96/01364

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-103981	28-03-84	JP-A- 59078922	08-05-84
WO-A-9201657	06-02-92	US-A- 5282958	01-02-94
		AU-B- 646064	03-02-94
		AU-A- 8224491	18-02-92
		CA-A- 2087029	21-01-92
		EP-A- 0540590	12-05-93
EP-A-65400	24-11-82	AU-B- 549949	20-02-86
		AU-A- 8383582	25-11-82
		CA-A- 1186295	30-04-85
		JP-C- 1587292	19-11-90
		JP-B- 2010085	06-03-90
		JP-A- 57200218	08-12-82
US-A-4814543	21-03-89	AU-B- 608404	28-03-91
		AU-A- 2862489	26-07-90
		CA-A- 1312883	19-01-93
		EP-A- 0378887	25-07-90
EP-A-187497	16-07-86	AU-B- 576030	11-08-88
		AU-A- 5052485	10-07-86
		CA-A- 1248481	10-01-89
		DE-A- 3586590	08-10-92
		JP-B- 7081148	30-08-95
		JP-A- 61162592	23-07-86
		US-A- 4717465	05-01-88

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dep. e internationale No
PCT/FR 96/01364

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C10G45/64 B01J29/70

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 C10G B01J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP,A,0 103 981 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES ICI) 28 Mars 1984 voir revendications 1,9 voir page 3, ligne 24 - ligne 28 ---	1,8,20
A	WO,A,92 01657 (CHEVRON RESEARCH AND TECHNOLOGY COMPANY) 6 Février 1992 voir revendications 1-8 voir page 9, ligne 21 - page 11, ligne 20 voir page 15, ligne 3 - page 16, ligne 3 ---	1,4-6, 13,16-25
A	EP,A,0 065 400 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES ICI) 24 Novembre 1982 voir revendications 1,10,11 voir page 12, ligne 17 - ligne 36 ---	1,7,13, 20
	-/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

2 Décembre 1996

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

12.12.96

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentnaam 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

De Herdt, O

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der : Internationale No
PCT/FR 96/01364

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US,A,4 814 543 (MOBIL OIL CORP.) 21 Mars 1989 voir revendications 1-3 ---	1,13,21
A	EP,A,0 187 497 (MOBIL OIL CORP.) 16 Juillet 1986 voir revendications 1-3 -----	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs à :membres de familles de brevets

De :e Internationale No

PCT/FR 96/01364

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevets(s)	Date de publication
EP-A-103981	28-03-84	JP-A- 59078922	08-05-84
WO-A-9201657	06-02-92	US-A- 5282958	01-02-94
		AU-B- 646064	03-02-94
		AU-A- 8224491	18-02-92
		CA-A- 2087029	21-01-92
		EP-A- 0540590	12-05-93
EP-A-65400	24-11-82	AU-B- 549949	20-02-86
		AU-A- 8383582	25-11-82
		CA-A- 1186295	30-04-85
		JP-C- 1587292	19-11-90
		JP-B- 2010085	06-03-90
		JP-A- 57200218	08-12-82
US-A-4814543	21-03-89	AU-B- 608404	28-03-91
		AU-A- 2862489	26-07-90
		CA-A- 1312883	19-01-93
		EP-A- 0378887	25-07-90
EP-A-187497	16-07-86	AU-B- 576030	11-08-88
		AU-A- 5052485	10-07-86
		CA-A- 1248481	10-01-89
		DE-A- 3586590	08-10-92
		JP-B- 7081148	30-08-95
		JP-A- 61162592	23-07-86
		US-A- 4717465	05-01-88